

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 2 2016
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 666.1.01

Н. М. БОБКОВА, Е. Е. ТРУСОВА

**ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СУЛЬФАТА НАТРИЯ
В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: bobkova@belstu.by, trusovakaterina@mail.ru*

Приведены результаты исследования поведения сульфата натрия в силикатных расплавах при различных условиях синтеза как перспективного компонента шихты для получения полых стеклянных микросфер.

Ключевые слова: полые стеклянные микросферы, силикатный расплав, газообразующие компоненты, сульфат натрия.

N. M. BOBKOVA, E. E. TRUSOVA

ABOUT SODIUM SULFATE BEHAVIOR IN THE SILICATE MELTS

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,
e-mail: bobkova@belstu.by, trusovakaterina@mail.ru*

Knowledge on sodium sulfate behavior in the silicate melts at the different synthesis conditions as a promising component of the batch for the production of hollow glass microspheres was extended.

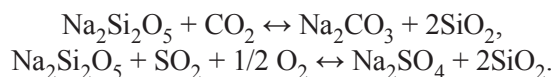
Keywords: hollow glass microspheres, silicate melts, gas-forming components, sodium sulfate.

Одним из перспективных ультралегковесных наполнителей для композитов на основе полимеров, а также лаков и красок являются полые стеклянные микросферы (ПСМ). Последние представляют собой мелкодисперсные сыпучие порошки, состоящие из полых микросфер диаметром от 20 до 250 мкм [1–4].

Ключевым моментом любого способа изготовления ПСМ является сохранение условий для растворения определенного количества газов в расплаве в процессе изготовления исходного стекла в качестве полупродукта и выделение их при последующем нагреве в результате термической диссоциации [5]. Существует три источника газов в стеклах: химически связанные газы шихты в виде карбонатов, нитратов и сульфатов; адсорбированные газы шихты – в основном O_2 и N_2 , и газы пламенного пространства.

Процессы получения стеклообразующих расплавов непосредственно связаны как со взаимодействием газовой среды со стекольным расплавом, так и с растворением и последующим разложением газообразующих компонентов в процессе синтеза стекол. В том и другом случае эти причины являются источником образования в стекле так называемых «вторичных» пузырей, которые играют отрицательную роль в процессе осветления стекол при нарушении режимов охлаждения стекломассы или, наоборот, способствуют выделению растворенных в стекле газов при получении полых стеклянных микросфер.

Способность стекольного расплава растворять газы окружающей среды достаточно глубоко изучалось Н. А. Панковой [6–7]. В этих работах был предпринят термодинамический анализ процессов взаимодействия стекломассы с газами окружающей среды. Со стекломассой могут взаимодействовать газы CO_2 , SO_2 , H_2O , O_2 и N_2 . При пропускании газов CO_2 и SO_2 через расплав они соединяются главным образом со щелочными оксидами по реакции (условно):



Установлено, что с ростом температуры и повышением кислотности стекломассы реакция взаимодействия CO_2 и SO_2 со стекломассой сдвигается в сторону выделения газов из стекломассы.

Термодинамический анализ процессов растворения CO_2 в стекломассе показал, что углекислота из атмосферы печи в стекломассе не растворяется. SO_2 взаимодействует со стекломассой при температурах ниже 1100–1200 °С. При температурах выше 1100–1200 °С этот процесс идет в сторону выделения SO_2 из расплава. Равновесные концентрации SO_2 в интервале температур 1300–1500 °С оказываются на 1–2 порядка ниже фактического содержания SO_3 в стекле.

Результаты термодинамических расчетов для процессов, протекающих с выделением SO_2 , позволили определить предельную расчетную концентрацию SO_3 в стекле, ниже которой они теряют способность образовывать вторичные пузыри. Согласно расчетам, она составляет 0,05–0,1 мас.% SO_3 . Но эта концентрация отличается от практически безопасной, равной 0,4 мас.% SO_3 , и лишь при содержании 0,8 мас.% SO_3 давление газов в стекломассе становится выше атмосферного, что способствует возникновению вторичных пузырей.

В соответствии с работой [6] пропускание SO_2 (в чистом виде или в смеси с кислородом) через расплав силикатного стекла ведет к тому, что часть газа усваивается расплавом с образованием сульфата натрия. Растворимость SO_2 растет с ростом концентрации R_2O и ионов переменной валентности. Исследование процессов химического взаимодействия расплавленной стекломассы с газовой средой стекловаренных печей и дегазации стекломассы или ее пресыщения газами тесно связано с разработкой методов управления режимом дегазации стекломассы и количественной оценкой степени пресыщения стекломассы газами.

Но основным источником газов в стекле являются химически связанные газы шихты в виде карбонатов, нитратов и сульфатов. В шихтах наиболее распространенных стекол содержится до 20% химически связанных газов и лишь некоторая часть газов адсорбированных частицами шихты.

Ниже приведены данные по поведению при нагревании применяемых в шихтах газообразующих компонентов (в чистом виде) [8]:

Na_2CO_3 : при 854 °С – плавление, при 1100 °С – разложение на $\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$;

NaNO_3 : при 307 °С – плавление, при 380 °С – разложение на $\text{NaNO}_2 + 1/2\text{O}_2$, при 725 °С – разложение на $\text{Na}_2\text{O} + \text{NO}$;

Na_2SO_4 : при 884 °С – плавление, при 1200–1220 °С – разложение на $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 1/2\text{O}_2$, при температуре > 1400 °С – разложение на $\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2$;

K_2CO_3 : при 891 °С – плавление;

KNO_3 : при 334 °С – плавление, при >400 °С – разложение на $\text{KNO}_2 + 1/2\text{O}_2$;

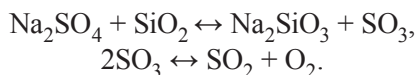
CaCO_3 : при 850–894 °С – разложение на $\text{CaO} + \text{CO}_2$;

MgCO_3 : при 740 °С – разложение на $\text{MgO} + \text{CO}_2$.

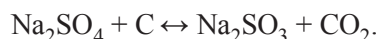
Таким образом, температура разложения сульфата натрия среди газообразующих компонентов оказывается самой высокой, что является следствием его достаточно высокой устойчивости в расплаве стекла (в окислительной среде).

Большая часть газообразующих компонентов шихты разлагается в процессе варки стекол на этапах силикато- и стеклообразования, а образующиеся газы уходят из стекломассы на этапах осветления и гомогенизации.

Сульфат натрия как источник Na_2O в производстве промышленных стекол имеет весьма ограниченное применение (всего 4–5 мас.% Na_2O от общего содержания оксида натрия в стекле), так как при разложении сульфата натрия в период варки в атмосферу выделяется SO_2 , отрицательно влияющий на экологическую обстановку:



Сульфат натрия используют главным образом как интенсификатор процессов осветления стекломассы. Для ускорения процессов разложения сульфатов натрия в процессе варки и повышения степени однородности расплава в шихту сульфатсодержащих стекол добавляют восстановитель – уголь (C):



Образующийся сульфит разлагается без плавления при более высоких температурах. Количество восстановителя ограничивается, так как при его избытке образуется сульфид натрия (Na_2S), который в присутствии примесей оксида железа образует комплексы, окрашивающие стекло в коричневые оттенки.

Особенность сульфата натрия среди других газообразующих компонентов – его раннее плавление без разложения. Реакция между Na_2SO_4 и SiO_2 в окислительной среде протекает с заметной скоростью только при температурах 1100–1200 °C, а в высоковязком силикатном расплаве она замедляется до температур 1400–1450 °C с выделением SO_3 и SO_2 [9].

Эта особенность поведения сульфата натрия при варке силикатных стекол позволяет сохранять его в расплаве при температурах варки 1300–1350 °C в растворенном состоянии, а затем при последующем нагреве до температур выше 1380–1440 °C способствует активному образованию «вторичных» пузырей и обеспечивает возможность получения полых стеклянных микросфер.

Ряд экспериментальных работ непосредственно посвящен изучению процесса прохождения реакций между силикатным расплавом и введенными в него сульфатами натрия и лития.

В работе [10] были синтезированы четыре серии стекол: две в литиевой силикатной и две в натриевосиликатной системах состава дисиликата и трисиликата щелочного металла. Затем стекла в порошкообразном состоянии смешивались с различным количеством сульфата лития или сульфата натрия. В натриевосиликатных системах соответствующие смеси плавилась при 1150–1300 °C, а в литиевых – 1000–1050 °C. Количество SO_3 в полученных стеклах определялось химическим анализом.

Установлено, что максимальное содержание SO_3 в прозрачных стеклах натриевосиликатной системы составило 4,7 мол.%, а в литевосиликатной – 7,1 мол.%. Значит, щелочносиликатные расплавы способны растворять сульфат натрия с последующим образованием стекла. Однако температура варки стекла должна быть ниже температур разложения сульфата натрия в расплаве.

Изучалось также стеклообразование в присутствии сульфата натрия в системах $\text{Na}_2\text{O}(\text{PbO})\text{--SiO}_2(\text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5)\text{--SO}_3$ [11, 12]. Установлено, что в расплавах силикатных стекол разложение Na_2SO_4 происходит при температуре 1400–1440 °C, а растворимость растет с увеличением содержания Na_2O в стекле и снижением вязкости расплава.

В боратных стеклах с введением SO_3 химическим анализом установлено, что максимальное содержание SO_3 может составлять 23 мол.% [13].

Таким образом, на основе анализа литературных данных можно сформулировать основные требования к стеклу для получения полых стеклянных микросфер.

1. Температура синтеза сульфатсодержащих стекол не должна превышать 1300–1350 °C, так как температура разложения сульфата в силикатном расплаве составляет 1400–1440 °C.

2. Варка стекол должна протекать в окислительной среде.

3. Расплавы стекол должны обладать низкой энергией активации вязкого течения.

4. Количество SO_3 , вводимое сульфатом, должно превышать безопасный предел его растворимости – 0,4 мас.%, ниже которого вторичные пузыри вообще не образуются.

С учетом этих предпосылок нами были синтезированы стекла на основе стеклообразующей системы $\text{Na}_2\text{O--CaO--SiO}_2$ при дополнительном введении постоянных добавок B_2O_3 , K_2O , ZnO . Синтез стекол производился в газопламенной печи при максимальной температуре 1350 °C в окислительной среде, которая обеспечивалась введением K_2O в виде KNO_3 . Количество сульфата составляло 5 мас.% оксида натрия от общего количества Na_2O в стекле. На рис. 1 приведена кривая ДСК сульфатсодержащего стекла. Как видим из рисунка четко проявляется эндоэффект в области 1380–1420 °C, обусловленный вторичным выделением SO_3 из синтезированного стекла

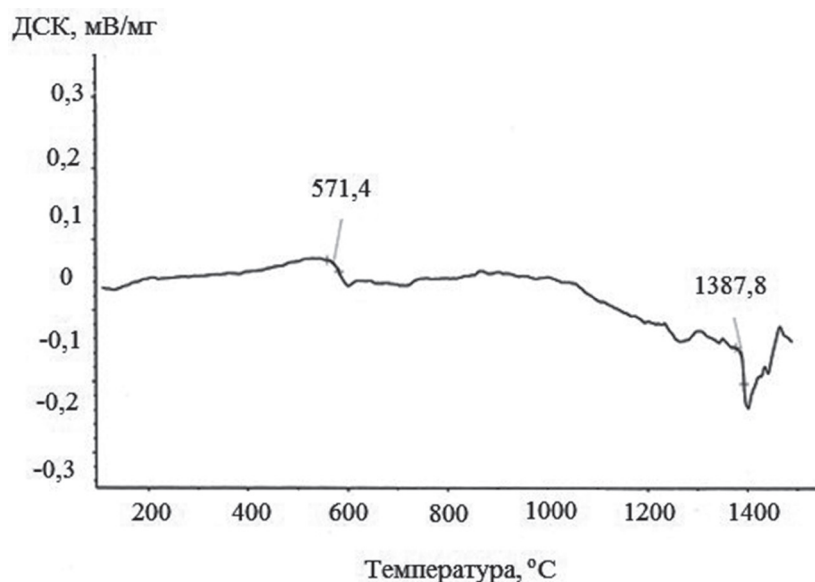


Рис. 1. Кривая ДСК сульфатсодержащего стекла

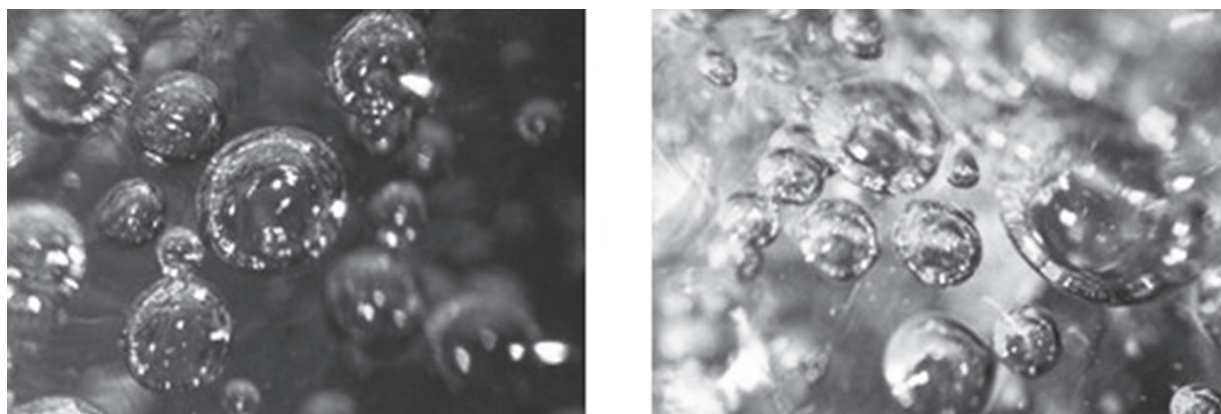


Рис. 2. Образование «вторичных» пузырей при повторной термообработке сульфатсодержащего стекла

при повторном нагреве. Рис. 2 демонстрирует образование «вторичных» пузырей в стекле при его повторном нагреве при 1450 °С.

Таким образом, поведение сульфата натрия в расплаве силикатных стекол существенно зависит от окислительно-восстановительного потенциала в процессе синтеза. В восстановительной среде Na_2SO_4 разлагается при температурах до 1100–1200 °С на сульфит или сульфид натрия и кислород, а в окислительной Na_2SO_4 способен сохраняться в расплаве стекла без разложения до температуры 1300–1350 °С и диссоциировать с выделением SO_3 только при повторном нагреве до 1400–1450 °С.

Список использованной литературы

1. Асланова, М. С. Полые неорганические микросферы / М. С. Асланова, В. Я. Стеценко, А. Ф. Шустров // Обзор информ. Сер. хим. пром-сть за рубежом. – 1991. – Вып. 9. – С. 33–51.
2. Костовская, Е. Н. Производство и применение в лакокрасочных материалах техногенных наполнителей / Е. Н. Костовская, Л. В. Сутарева, Т. И. Подъячева // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1970. – № 2. – С. 29–32.
3. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справ. пособие / Под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
4. Берлин, А. А. Упрочненные газонаполненные пластмассы / А. А. Берлин, Ф. А. Шутов. – М.: Химия, 1980. – 222 с.
5. Будов, В. В. Физико-химические процессы в технологии полых микросфер / В. В. Будов // Стекло и керамика. – 1990. – № 3. – С. 9–10.

6. *Панкова, Н. А.* Исследование механизмов процесса осветления стекломассы в промышленных условиях: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Н. А. Панкова. – М., 1976. – 34 с.
7. *Панкова, Н. А.* Влияние состава газовой среды стекловаренных печей на растворимость газов в листовом стекле / Н. А. Панкова, Л. Я. Левин // Физика и химия стекла. – 1976. – Т. 2, № 2. – С. 162–165.
8. *Рипан, Р.* Неорганическая химия / Р. Рипан, Н. Читяну. – М.: Мир, 1971. – 351 с.
9. *Preston, E.* Study on the volatilization of sulfates from soda lime glasses / E. Preston, W. Turner, H. Laitwaite // J. Soc. Glass. Techn. – 1936. – Vol. 20, N 79. – P. 127–138.
10. *Колесова, В. А.* О сульфатных группировках в сетках щелочносульфатносиликатных стекол / В. А. Колесова, И. С. Игнатьев, Н. Е. Калинина // Физика и химия стекла. – 1976. – Т. 2, № 5. – С. 400–404.
11. *Стефановский, С. В.* Структура стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2(\text{P}_2\text{O}_5)-\text{SO}_3$ / С. В. Стефановский, Е. И. Кочеткова, Н. П. Соколова // Физика и химия стекла. – 1989. – Т. 15, № 1. – С. 57–61.
12. *Papadopoulos, K.* The solubility SO_3 in soda lime melts / K. Papadopoulos // Phys.Chem. Glasses. – 1973. – Vol. 14, N 3. – P. 60–65.
13. *Zahiz, M.* Synthese et conductivite de verres du systeme $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ / M. Zahiz, R. Oleazcuaga, P. Hagenmuller // Mater. Res. Bull. – 1982. – Vol. 17, N 2. – P. 217–222.

Поступила в редакцию 16.02.2016